

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331365

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08L 75/04
C08J 9/02
C08K 5/02
C08K 7/18
// C08L 75:04

(21)Application number : 04-168484

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 03.06.1992

(72)Inventor : MARUYAMA AKIHIRO
FUKUDA HIROYA

(54) PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rigid polyurethane from which exhibits a fairly constant stress with the change in strain, absorbs energy at a high efficiency, and is excellent in impact-absorbing capability.

CONSTITUTION: A rigid polyurethane foam which gives a stress-compression strain curve having no yield point when compressed at -30 to 100° C is produced by mixing 100 pts.wt. polyhydroxy compd. with 1-200 pts.wt. powder having a mean particle size of 0.05-100µm in the process for producing the foam by reacting and foaming raw materials mainly comprising the polyhydroxy compd. and a polyisocyanate compd.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331365

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	N F Z	8620-4 J		
	N G E	8620-4 J		
C 0 8 J 9/02	C F F	8927-4 F		
C 0 8 K 5/02				
7/18				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-168484

(22)出願日 平成4年(1992)6月3日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 丸山 昭洋

神奈川県横浜市緑区長津田町1305-7

(72)発明者 福田 紘哉

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町1765-30

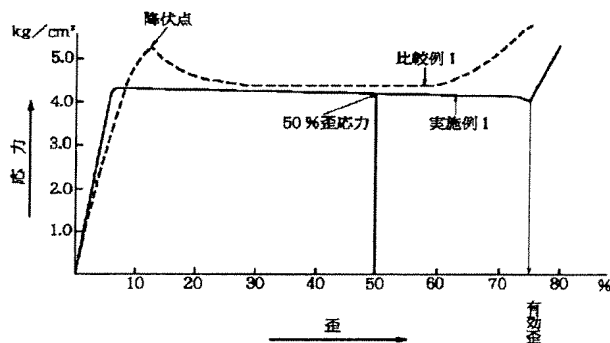
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【構成】 ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを主成分とするポリウレタンフォーム発泡原料を発泡・反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、上記発泡原料に平均粒径が0.05～100μmの粉体を上記ポリヒドロキシ化合物100重量部に対し1～200重量部配合して、-30～100℃で圧縮したとき応力-圧縮歪曲線で降伏値を持たない硬質ポリウレタンフォームを得ることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【効果】 本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、歪に対する応力が可及的に一定で、エネルギー吸収効率が高く、衝撃吸収性に優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを主成分とするポリウレタンフォーム発泡原料を発泡・反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、上記発泡原料に平均粒径が0.05～100 μ mの粉体を上記ポリヒドロキシ化合物100重量部に対し1～200重量部配合して、-30～100℃で圧縮したとき応力-圧縮歪曲線で降伏値を持たない硬質ポリウレタンフォームを得ることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 発泡原料に表面張力が16～22dyn/cmの整泡剤を配合した請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 発泡速度がライズタイムで10秒～140秒の範囲である請求項1又は2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 発泡剤として水を用いる請求項1乃至3のいずれか1項記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、衝撃吸収性に優れるため、運動場の壁やフェンス、ヘルメットの内張り、自動車の衝撃吸収部材などに好適に用いられる硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、衝突時のエネルギーを吸収するため、運動場の壁やフェンス、ヘルメットの内張り、自動車のバンパー、梱包用緩衝材などに衝撃吸収材が幅広く使用されている。

【0003】このような衝撃吸収材の材料として、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂が汎用されているが、熱可塑性樹脂のフォームは、環境あるいは使用温度に対するエネルギー吸収特性の変化幅が大きく、特に高温下では著しくエネルギー吸収量が低下するという問題がある。しかも、エネルギー吸収特性を代表する歪と応力の関係においては、図5に示すように歪の増加に伴い応力が連続的に増加する傾向を持ち、上限応力値以下で大きなエネルギー吸収量を得たい場合の利用には適していない。

【0004】これに対し、熱硬化性樹脂であるポリウレタンフォーム、特に架橋密度の高い硬質ポリウレタンフォームは、温度に対するエネルギー吸収特性の変化幅が小さいため、高温下での使用に適するという利点を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の硬質ポリウレタンフォームは、歪と応力の関係においては、上記熱可塑性樹脂に比べれば歪に対して応力が変化しにくいものの、図5に示すように歪に対して応力がい

ったん上昇した後降下するという降伏点が見られるなど、未だ十分とはいえない。このため、歪の変化に対して応力が可及的に一定で、エネルギー吸収効率の高い硬質ポリウレタンフォームの開発が求められていた。

【0006】本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、高温下での使用に適し、しかもエネルギー吸収効率を高めた硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

10 【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を進めた結果、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを主成分とするポリウレタン発泡原料を発泡・反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造するに際し、上記発泡原料に平均粒径が0.05～100 μ mの粉体を上記ヒドロキシ化合物100重量部に対し1～200重量部配合した場合、得られた硬質ポリウレタンフォームのセル膜中に上記粉体が分散、存在し、これによりこの硬質ポリウレタンフォームを圧縮した場合、歪の変化に対して応力が一定で、降伏点も認められず、エネルギー吸収効率が高い硬質ポリウレタンフォームが得られることを知見した。

【0008】即ち、図6に示すように、従来の硬質ポリウレタンフォームは、これを圧縮するとセル破壊がランダムに生じ、このため温度-30～100℃で圧縮したとき、図5に示すように降伏点を有し、歪の変化に対して応力が一定化しないものであるが、本発明の硬質ポリウレタンフォームは、図2に示すように圧縮歪がかかる側から順次セル破壊が生じ、このため図1に示すように降伏点を持たず、圧縮初期の段階では歪と応力がほぼ比例し、ある応力値に達した以後は歪の変化に対して応力が実質的に一定となり、圧縮の終期に応力が増大するという特徴を有するものである。従って、この硬質ポリウレタンフォームは衝撃吸収材として優れた特性を有し、高い衝撃吸収性を与えるものである。

【0009】なお、セル膜中に粉体が存在することにより、歪の変化に対して一定の応力が持続するメカニズムについては、まだ十分に解明されていないが、異質な粉体の存在が一つ一つのセルの破壊応力を一定化させるものと推定される。即ち、粉体の存在は、それぞれのセルにおいて応力集中点となり、あたかもノッチを入れたような効果が発現するものと考えられる。

【0010】従って、本発明は、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを主成分とするポリウレタンフォーム発泡原料を発泡・反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、上記発泡原料に平均粒径が0.05～100 μ mの粉体を上記ポリヒドロキシ化合物100重量部に対し1～200重量部配合して、-30～100℃で圧縮したとき応力-圧縮歪曲線で降伏値を持たない硬質ポリウレタンフォームを得る

ことを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【0011】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、上述したように、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを主成分とし、更に触媒、発泡剤、整泡剤、その他の助剤などを所望により配合したポリウレタンフォーム発泡原料を発泡・反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、上記発泡原料に特定の粒径の粉体を配合したものである。

【0012】ここで、本発明に使用できるポリヒドロキシ化合物としては、特に制限はなく、例えばグリセリン、シュクロース、エチレンジアミン等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルポリオール類；アジピン酸、コハク酸などの多塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコールなどのポリヒドロキシル化合物との重縮合反応あるいはラクトン類の開環重合によって得られるポリエステルポリオール類等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。この場合、本発明においては、硬質ポリウレタンフォームの耐熱性を向上させるため、全ポリヒドロキシ化合物の平均OH価として200以上、好ましくは300以上とすることが好ましい。

【0013】上記発泡原料には触媒を配合することができるが、触媒としては硬質ポリウレタンフォームの製造に使用される公知のものをを用いることができる。例えばジブチル錫ジラウレート、鉛オクトエート、スタナスオクトエート等の有機金属系化合物；トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系化合物などが使用され、更にN、N'、N''-トリス（ジアミノプロピル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等のイソシアヌレート変性に使用されているものも使用できる。

【0014】また、発泡剤としては、硬質ポリウレタンフォームの製造に使用されているいずれのものも用いることができ、例えば水、トリクロロフルオロメタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンなどのクロロフルオロカーボン類、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのハイドロクロロフルオロカーボン類、塩化メチレンなどのハイドロクロロカーボン類、ヘキサフルオロプロパンなどのハイドロフルオロカーボン類、ペンタンなどのハイドロカーボン類などが使用できる。これらの中でも、大気への拡散などによる環境への影響に鑑みて水が特に好ましい。なお、一般に水を多用した場合、発泡・反応時に発生する熱量が多く、得られる硬質ウレタンフォーム内部にスコーチが発生し易いが、本発明においては、後述する粉体を配合しているため、相対的に発熱量が少なく、スコーチが防止できるという利点もある。なお、水

の配合量はポリヒドロキシ化合物100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0015】更に、発泡原料には整泡剤を配合することができ、整泡剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのポリオキシアルキレン系のもの、オルガノポリシロキサンなどのシリコン系のものなど、硬質ポリウレタンフォーム用として効果のあるものは全て使用することができるが、本発明においては、表面張力が16～22dyn/cm、特に18～21.5dyn/cmの範囲の整泡剤を使用することが好ましい。この種の整泡剤を使用することにより、上述した本発明の目的とする硬質ポリウレタンフォームが確実に得られる。表面張力が16dyn/cmより小さい整泡剤を使用すると、セル荒れなどの現象が発生する場合がある。一方、22dyn/cmより大きいと、得られる硬質ポリウレタンフォームを構成するセルが球形に近くなり、一定応力に対して安定的に座屈が起こらない場合が生じる。これについて更に詳しく説明すると、図4に示すように、セルが球形に近くなると、セルの長径方向からの入力に対して座屈ストロークが短く、結果としてセルの集合体であるフォームとしてのマクロ的な“歪-応力”特性においても応力が一定な座屈域、即ち有効歪範囲が小さくなり、エネルギー吸収効率を低下させるものと考えられる。一般に、得られる応力そのものもセルの長径/短径比と関わりがあり、この比が大きい場合の長径方向が最も高い応力を示す。このため、本発明の製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームのセルの長径/短径比は、1～5、特に1.5～4の範囲となるようにすることが好ましい。

【0016】一方、本発明に用いるポリイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族系イソシアネート類；イソホロンジイソシアネート等の脂環族系イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート類、これらの粗製物などの1種を単独で又は2種以上を併用して使用できる。

【0017】なお、ポリヒドロキシ化合物及び水等の活性水素を有する化合物の全量に対するポリイソシアネート化合物の使用量、即ちイソシアネート指数は、通常の硬質ウレタンフォームを製造する場合は80～130の範囲、イソシアヌレート変性硬質ウレタンフォームを製造する場合は150～350の範囲とすることが望ましい。

【0018】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、上述したポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、更には触媒、発泡剤、整泡剤などを含有するポリウレタンフォーム発泡原料に特定の粉体を配合することに特徴がある。

【0019】かかる粉体としては、平均粒径が0.05～100μm、好ましくは0.5～50μm、更に好ま

しくは1~30 μm のものを使用することが必要である。使用される粉体の平均粒径が0.05 μm より小さい場合は応力集中点を形成できず、100 μm を超えると通常利用されるウレタン発泡機での使用が困難となる。

【0020】このような粉体としては、上記平均粒径を有すれば特に制限されず、例えば炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機化合物；鉄、アルミニウムなどの金属；更にポリアミド、ポリ塩化ビニル、メラミン等の有機物が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【0021】また、上記粉体の使用量は、全ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して、1~200重量部、好ましくは2~50重量部、より好ましくは5~50重量部の範囲とする必要がある。粉体の使用量が1部未満であると、応力集中点の存在が小さ過ぎて歪に対する応力が一定にならず、一方200重量部を超える場合、混合・攪拌して硬質ウレタンフォームを形成させる際の反応液の粘度が著しく増加し、混合・攪拌効率が低下すると共に、非反応性成分が増加し、この非反応性成分の増加は反応時の生成熱減少にもつながり、結果として反応完結性が低下し、強度不足などを招く。

【0022】なお、発泡原料には、上記成分以外に任意の成分、例えば難燃剤などを本発明の目的を妨げない範囲で使用することができる。

【0023】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法における発泡・反応は、通常の硬質ポリウレタンフォームの製造と同様の方法を採用することができるが、発泡速度をライズタイムを10~140秒、特に15~110秒の範囲となるように調整することが好ましく、これにより本発明の目的とする硬質ポリウレタンフォームを確実に得ることができる。これに対し、ライズタイムが10秒より短いと必要十分な攪拌時間が得られないと共に、フォーム内にスコーチが発生し易くなる場合がある。一方、140秒を超えるとセルが球形に近くなるため、上述したようにエネルギー吸収効率が低下する場合がある。

【0024】このようにして得られる硬質ポリウレタンフォームは、温度-30~100℃で圧縮したとき、図1に示すように降伏点がなく、歪変化に対し歪変化の広い範囲に亘って応力が可及的に一定であって、図2に示すように歪側から順次セル破壊が生じるものである。従って、圧縮特性に優れ、衝撃エネルギー吸収効率が高い。具体的には、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法により、図3に示すように、圧縮特性として、試験体の大きさが幅50×長さ50×高さ30mm、高さ方向（セル長径方向）に対する圧縮スピードが50mm/secの圧縮条件において、圧縮率が10~65%の範囲、応力が2~8kg/cm²の範囲で実質的に一定（応力の変動が±0.5kg/cm²）である硬質ポ

リウレタンフォームを製造することができる。

【0025】なお、上記硬質ポリウレタンフォームは、衝撃吸収体としての特性を確保するため、JIS-A-9514により測定したフォーム密度が25~90kg/m³、特に30~80kg/m³の範囲の値を有することが好ましい。

【0026】本発明により得られる硬質ポリウレタンフォームは、以上のように衝撃吸収性に優れているので、各種の衝撃吸収材、例えば運動場の壁・フェンス、ヘルメットの内張り、自動車ボディの衝撃性吸収材として好適に用いられる。この場合本発明の硬質ポリウレタンフォームは歪がかかり得る方向にそのセルの長径方向を沿わせるように使用することが有効である。

【0027】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0028】[実施例1~6]表1に示す配合処方に従って、まず、1リットルの紙コップにポリヒドロキシ化合物200gを秤量し、これに所定量の触媒、シリコン整泡剤及び水を添加し、プロベラ式攪拌機により約10秒攪拌後、更に所定量の表1に示す粉体を加えて約30秒間十分に混合・攪拌した。

【0029】次いで、この均一混合液に所定量の粗製ジフェニルメタンジイソシアネートを添加し、室温中で約5秒間高速攪拌し、この高速攪拌した反応液を250mm×250mm×250mmの木製モールド内にセットされたポリエチレン製の袋へ注ぎ、室温にて発泡・反応させた。得られたフォームを50℃のオーブン中で約10分間アフターキュアーを行って硬質ポリウレタンフォームを得た。この場合、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート添加後の高速攪拌開始の時点から反応液の見かけの体積増加が終了するまでに要した時間を各フォームのライズタイム（発泡・硬化時間）とした。

【0030】次いで、得られたフォームについてフォーム密度をJIS-A-9514により測定し、また歪-応力特性を下記方法により測定した。なお、これらの測定はフォームの発泡・硬化が終了した後、3日間放置した後に実施した。

【0031】応力-歪特性の測定方法

硬質ポリウレタンフォームを高さ30mm・幅50mm・長さ50mmの試験片に切り取り、島津製作所製のオートグラフAGS-500Aを用いた平板間圧縮により、試験片の高さ方向（セルの長径方向、つまり発泡方向）を50mm/secの降下スピードで圧縮した。

【0032】歪-応力特性は、50%歪時応力と有効歪で表示した。この50%歪時応力は、図1に示したように試験片の高さ方向に対する圧縮率が50%に達した時の応力、有効歪は、応力が急激に上昇し始める圧縮歪を表す。

【0033】[比較例1, 2] 粉体の使用部数などを変えた以外は実施例と同様に硬質ポリウレタンフォームを得、同様にフォーム密度、歪-応力特性を測定した。以*

* 上の結果を表1に併記した。

【0034】

【表1】

			実 施 例						比 較 例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
配 合	ポリヒドロキシ化合物 ⁽¹⁾		100	100	100	100	100	100	100	100
	整 泡 剤	A ⁽²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0
		B ⁽³⁾	—	—	—	—	2.0	—	—	—
	難 燃 剤 ⁽⁴⁾		10	10	10	10	10	10	10	10
	水		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	触 媒 ⁽⁵⁾		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.2	1.3	1.3
	粉 体	A ⁽⁶⁾	30	—	10	60	30	30	0.5	250
		B ⁽⁷⁾	—	30	—	—	—	—	—	—
	ポリイソシアネート ⁽⁸⁾		166	166	166	166	166	166	166	166
ライズタイム（秒）			50	58	58	55	59	150	58	*
フォーム密度（kg／m ³ ）			50	51	47	55	49	50	45	*
応 力 一 歪 特 性	50％歪応力 （kg／cm ² ）		4.3	4.4	4.4	4.1	3.4	3.3	4.5	*
	有 効 歪 （％）		75	71	71	75	71	70	64	*

*混合液粘度が高過ぎて評価可能なフォームが得られなかった。

(注)

(1) ポリヒドロキシ化合物：武田薬品工業（株）製のポリエーテルポリオールGR30C（OH価＝430）

(2) 整泡剤：日本ユニカー（株）製のシリコーン整泡剤L-5430、表面張力19.2dyn/cm

(3) 整泡剤：日本ユニカー（株）製のシリコーン整泡剤SZ-1610、表面張力22.5dyn/cm

なお、上記の整泡剤の表面張力は、協和化学（株）製のCBVP式表面張力計A-3型を用い、25℃にて測定した。

(4) 触媒：花王（株）製のテトラメチルヘキサメチレンジアミン、カオライザーNo. 1

(5) 粉体A：白石カルシウム（株）製の重質炭酸カルシウム、ホワイトンSB（平均粒径1.8μm）

(6) 粉体B：戸田工業（株）製のバリウムフェライト、GP-500（平均粒径1.2μm）

(7) ポリイソシアネート：住友バイエルウレタン

（株）製の粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、44V20

【0035】表1の結果より、平均粒径が1.8μmの粉体をポリオール100重量部に対し0.5重量部配合したもの（比較例1）は、有効歪が小さく、エネルギー吸収効率が低い。これに対して粉体をポリオール100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用した本発明に係るものは、圧縮したとき図1に示したように、歪に対し応力の安定性が極めて高いと共に、降伏点も見られず、エネルギー吸収効率が高いことが認められる。このことは、実施例1及び比較例1で得られたフォームを圧縮した際の様子を観察すると、図2、6で示すように、実施例1で得られたフォームは圧縮方向から順次座屈が生じ、座屈が生じていない部分はフォーム自体のセル形状を保つため、座屈が生じていない部分が存在する範囲では歪に対して応力が一定であるのに対し、比較例1のものは、座屈がほぼフォーム内部全体にランダムに

生じ、各セルに対し応力がかかるため歪に対し応力が変動することによるものと考えられる。

【0036】なお、表面張力が 22 dyn/cm を超えた整泡剤を使用したもの（実施例5）は、 $16\sim 22\text{ dyn/cm}$ の範囲の整泡剤を使用したもの（実施例1～4）に比較して有効歪が小さいことが認められる。

【0037】また、ライズタイムが140秒を超えるもの（実施例6）も、ライズタイムが10～140秒の範囲のもの（実施例1～4）と比較して有効歪が小さいことが認められる。

【0038】

【発明の効果】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、歪に対する応力が可及的に一定で、エネルギー吸収効率が高く、衝撃吸収性に優れた硬質ポリ*

*ウレタンフォームを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1で得られたフォームそれぞれの圧縮歪に対する応力を示すグラフである。

【図2】実施例1で得られたフォームを圧縮した際に観察したフォームの圧縮状態を示す説明図である。

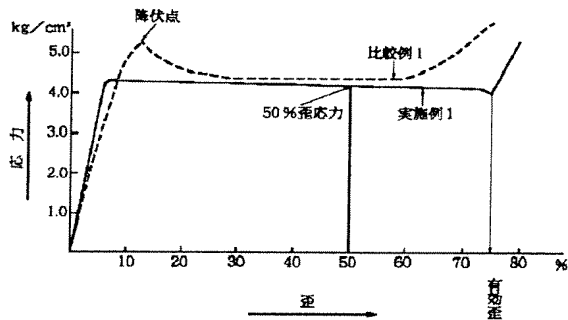
【図3】本発明方法によって得られた硬質ポリウレタンフォームの圧縮歪に対する応力を示すグラフである。

【図4】セルの断面が長い楕円形のものと円形のものとに圧力がかかる状態を示す模式図である。

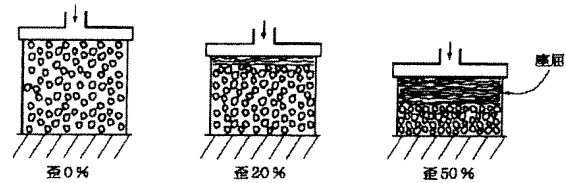
【図5】ポリスチレンフォームと硬質ポリウレタンフォームの圧縮歪に対する応力を示したグラフである。

【図6】比較例1で得られたフォームを圧縮した際に観察したフォームの圧縮状態を示す説明図である。

【図1】

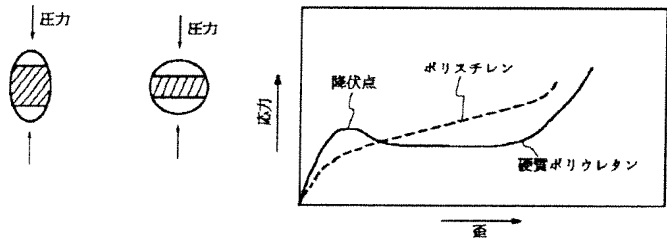


【図2】

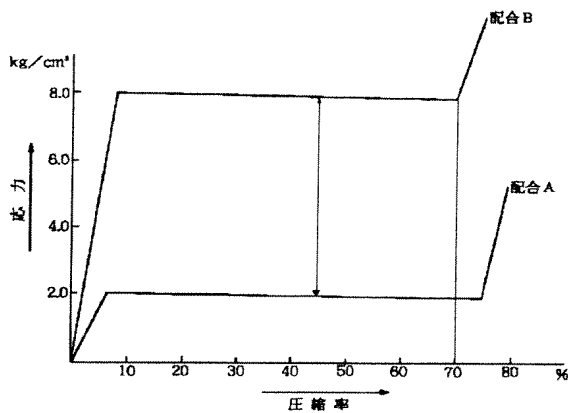


【図4】

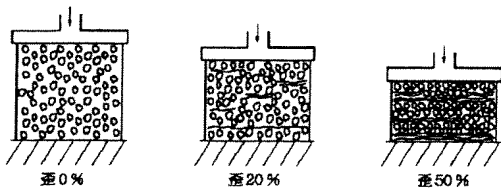
【図5】



【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8620-4J